

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f 27/07

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/07

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1816 394

⑪

Aktenzeichen: P 18 16 394.5

⑫

Anmeldetag: 21. Dezember 1968

⑬

Offenlegungstag: 2. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

⑬

Unionspriorität

⑭

Datum: —

⑮

Land: —

⑯

Aktenzeichen: —

⑮

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von modifizierten Butadienpolymerisaten

⑰

Zusatz zu: —

⑱

Ausscheidung aus: —

⑲

Anmelder: Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

⑳

Als Erfinder benannt: Willersinn, Dr. Herbert; Naarmann, Dr. Herbert;
Ropte, Dr. Eckhard; 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1816 394

Verfahren zur Herstellung von modifizierten Butadienpolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Modifizieren von Butadienpolymerisaten durch Addition von Mercaptanen.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Butadienpolymerisate ist die Herstellung von schlagfestem Polystyrol. Dabei wird Styrol auf ein elastomeres Stammpolymerisat aufgepfropft. Sehr einheitliche Produkte mit günstigen mechanischen Eigenschaften erhält man, wenn man als Stammpolymerisat Butadienpolymerisate mit enger Molekulargewichtsverteilung verwendet.

Butadienpolymerisate mit enger Molekulargewichtsverteilung erhält man beispielsweise nach H.L. Hsieh, J. Polym. Sci. A 3/1, 181 (1965), bei der Lösungspolymerisation von Butadien, gegebenenfalls zusammen mit Comonomeren, in Gegenwart von Lithiumalkylen als Katalysatoren. Diese Butadienpolymerisate haben einen Gehalt von etwa 6 bis 12 Gewichtsprozent an 1,2-Vinylgruppen. An diesen Vinyl-Seitengruppen findet bevorzugt die Verknüpfung zwischen Stammpolymerisat und Styrol bei der Pfropfcopolymerisation statt. Die Anwesenheit von 1,2-Vinylgruppen im Stammpolymerisat ist also unbedingt erforderlich.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Butadienpolymerisate haben eine hohe Plastizität: Ihre Mooney-Viskositäten (nach ASTM 927-5T) liegen im allgemeinen zwischen 20 und 35, sie liegen also im Bereich des sogenannten kalten Flusses.

Kalter Fluß bedeutet, daß ein kautschukartiges Material schon bei Normaltemperatur unter dem Einfluß seines eigenen Gewichtes zerfließt. Solche Produkte sind natürlich schlecht transport- und lagerfähig und nur sehr schwer zu handhaben und zu dosieren.

Die erwähnten Butadienpolymerisate haben den weiteren Nachteil, daß sie sehr oxydationsempfindlich sind: Oxydation führt zu Vernetzung, teilweise vernetztes Polybutadien löst sich bei der Pfropfcopolymerisation nicht mehr vollständig in Styrol und man erhält ein un-

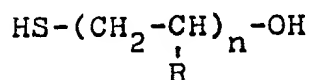
809/67 . 009827/1855 - 2 -

einheitliches Produkt mit starker Oberflächenrauigkeit.

Es ist nun schon seit langem bekannt, daß man Mercaptane an Butadienpolymerisate addieren kann. Eine Zusammenfassung über dieses Gebiet findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, Seiten 769 und 770. Die Produkte, die dabei entstehen, weisen im allgemeinen gegenüber den Ausgangsprodukten eine erhöhte Plastizität auf; es bilden sich zum Teil Massen von sirupartiger Konsistenz. In der amerikanischen Patentschrift 2,556,856 ist die Umsetzung von Polybutadien mit aliphatischen Mercaptanen beschrieben; in der amerikanischen Patentschrift 2,589,151 die Umsetzung mit Thioglykolsäure. In beiden Fällen erfolgt dabei die Addition an den 1,2-Vinylgruppen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, durch Modifizierung Butadienpolymerisate herzustellen, die als Stammpolymerisate für die Pfropfcopolymerisation zur Herstellung von schlagfestem Polystyrol geeignet sind. Sie sollen gegenüber den unmodifizierten Butadienpolymerisaten eine verminderte Plastizität und eine geringere Oxydationsempfindlichkeit aufweisen. Die 1,2-Vinylgruppen sollen bei diesem Verfahren erhalten bleiben, ebenso die enge Molekulargewichtsverteilung.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man Butadienpolymerisate mit einer Mooney-Viskosität von 20 bis 35, einem 1,2-Vinyl-Gehalt von 6 bis 12 Gewichtsprozent und enger Molekulargewichtsverteilung umsetzt mit 2,5 bis 25 % ihres Gewichtes an Mercaptanen der allgemeinen Formel



wobei R gleich H, CH₃, C₂H₅ oder C₆H₅ und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten kann, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von radikalisch oder anionisch wirkenden Katalysatoren.

Bei der Addition der erfindungsgemäß verwendeten Mercaptane findet kein Abbau unter Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung

009827/1855

- 3 -

BAD ORIGINAL

statt. Die Addition findet vorzugsweise an den Doppelbindungen der Polymerkette statt, so daß die 1,2-Vinyl-Seitenketten größtenteils erhalten bleiben. Die erhaltenen Produkte haben verminderte Plastizität und sind gegenüber Luftsauerstoff weniger empfindlich.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mercaptane, die sogenannten Mercaptole, können durch Umsetzung der entsprechenden Epoxide mit Schwefelwasserstoff hergestellt werden. Für dieses Verfahren wird kein Schutz beansprucht.

Die Butadienpolymerisate können durch anionische Polymerisation von Butadien, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 30 % α -Methylstyrol oder Acrylnitril, nach dem im belgischen Patent 647 860 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Sie haben eine Mooney-Viskosität von zwischen 20 und 35, einen 1,2-Vinyl-Gehalt von 6 bis 12 Gewichtsprozent und ein mittleres Molekulargewicht, das in relativ enger Verteilung zwischen 150 000 und 1 000 000 liegt.

Butadienpolymerisate, die nach anderen Verfahren, beispielsweise in Emulsion mit radikalischen oder in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, hergestellt worden waren, können natürlich auch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung mit Mercaptolen modifiziert werden. Diese Produkte würden jedoch bei der Verwendung als Stammpolymerisat für die Herstellung von schlagfestem Polystyrol nicht in gleicher Weise einen technischen Fortschritt bringen.

Die Butadienpolymerisate werden mit 2,5 bis 25 Gewichtsprozent an Mercaptolen umgesetzt. Vorzugsweise führt man die Addition mit 6 bis 12 Gewichtsprozent Mercaptolen durch. Würde man statt dessen dieselbe Menge üblicher Mercaptane verwenden, so würden dadurch nahezu sämtliche Doppelbindungen in den 1,2-Vinyl-Seitengruppen des Butadienpolymerisats verschwinden, und es wäre als Stammpolymerisat bei der Herstellung von schlagfestem Polystyrol nicht mehr brauchbar.

Die erfindungsgemäße Additionsreaktion wird in inerten Lösungsmitteln durchgeführt. Geeignet sind übliche aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie n-Hexan, Octan, Cyclo-

1816394

hexan, Toluol oder auch Äther, wie Dioxan und Tetrahydrofuran oder Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon.

Die Addition wird bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 90°C, durchgeführt. Bei Temperaturen über 100°C können Vernetzungsreaktionen auftreten, unter 0°C verläuft die Addition zu langsam. Die Addition soll möglichst unter Ausschluß von Luftsauerstoff ablaufen. Sauerstoff kann unter den Bedingungen der Additionsreaktionen zu partieller Oxydation der Mercaptole führen, so daß unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Geeignete Katalysatoren sind sowohl solche, die in Radikale zerfallen, als auch solche, die anionisch wirken. Als Beispiele seien genannt Peroxide, wie Ditertiärbutylperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Lauroylperoxid, Perbenzoesäuretertiärbutylester; Azonitrile, wie Azodiisobuttersäurenitril, Amine, wie Triäthylamin, Piperidin, Pyridin; Alkalihydroxide, wie Lithium, Natrium, Kaliumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Lithium, Kalium, Natriummethylat, -äthylat und -propylat und Alkalialkyle, wie Lithium-n-butyl. Die Katalysatoren können in Mengen von 0,01 bis 5,0, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0, Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Butadienpolymerisat, verwendet werden.

Die Addition von Mercaptolen an Butadienpolymerisate kann also sowohl radikalisch als auch nucleophil verlaufen. Als Katalysatoren für die nucleophile Addition können dabei dieselben Verbindungen eingesetzt werden, die auch als Katalysator bei der Herstellung des Butadienpolymerisats selbst verwendet worden waren. Dies führt zu einer speziellen Ausführungsform der Erfindung, die darin besteht, daß zunächst Butadien in inerten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 30 und 90°C in Gegenwart von Alkalimetallalkylen nach dem belgischen Patent 647 860 zu einem "Living polymer" polymerisiert wird und dann die Polymerisation des Butadiens bei einem Umsatz zwischen 30 und 100 % durch Zugabe von 2,5 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge des eingesetzten Butadiens, an Mercaptolen abgebrochen und die anschließende Addition durch Weiterrühren des Reaktionsgemisches bei Temperaturen zwischen 30 und 90°C durchgeführt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Butadienpolymerisate eignen sich nicht nur als Stammpolymerisate bei der Herstellung von

009827/1855

- 5 -

schlagfestem Polystyrol; sie sind auch als Lackkomponente verwendbar, da sie eine reaktionsfähige OH-Gruppe enthalten und dadurch zu Vernetzungsreaktionen, beispielsweise mit Isocyanaten, fähig sind.

Die in den Beispielen genannten Prozentangaben sind Gewichtsprozente. Die K-Werte wurden nach Fikentscher, Cellulosechemie 13, Seite 58 (1932) in 0,5-%iger Lösung in Toluol gemessen. Die 1,2-Vinylanteile wurden nach J.L.Binder et al, Analyt.Chem. 29, 503 (1957), bestimmt. Die Mooney-Viskositäten wurden nach ASTM 927-5T durch Bestimmung der Schergeschwindigkeit eines Rotors in einer Kornprobe/100°C bei 100°C gemessen.

Beispiele 1 bis 8

100 Teile Polybutadien (sterischer Aufbau: 1,2-Vinyl 10 %, 1,4-cis 35 %, 1,4-Trans 55 %) werden mit 900 Teilen Toluol und Mercaptoäthanol versetzt und 3 h gerührt. Als Radikalinitiator wird 1 Teil Azodiisobuttersäurenitril zugefügt. Es werden im folgenden die Abhängigkeiten der Reaktionstemperatur von der eingebauten Menge an Thioglykolgruppen sowie der sterischen Konfiguration wiedergegeben.

Bsp.	Reaktions- temperatur °C	Teile HS-CH ₂ CH ₂ -OH	K-Wert	1,2-Vinyl %	Mooney-Viskosi- tät ML 4'
Aus- gangs- produkt	-	-	94,5	10	35
1	30	3,5	94,5	10	42
2	40	3,5	94,0	10	42
3	50	4	95,0	10	44
4	60	5,4	93,0	8	49
5	70	5,5	96	8	50
6	80	5	97	9	51
7	90	5	98	7	50,5
8	100	4	97,5	10	51

Das Ausgangsprodukt mit einem Mooney-Wert von 35 zeigt kalten Fluß, während die anderen Produkte keinen kalten Fluß aufweisen.

Beispiele 9 bis 17

Wird wie oben geschrieben gearbeitet, jedoch das Azodiisobuttersäurenitril durch Lauroylperoxid ersetzt, so werden die folgenden Produkteigenschaften erhalten:

Bsp.	Reaktions- temperatur °C	Teile HS-CH ₂ CH ₂ -OH	K-Wert	1,2-Vinyl %	Mooney-Viskosi- tät ML 4'
9	30	8	97	9	62
10	40	8	94,5	9	63
11	50	7,5	95	9	60,5
12	60	7	93	7	61
13	70	6	92	8	58
14	80	5,5	94	8	57
15	90	5	90,5	9	57,5
16	100	5	89	8	55
17	110	4	90	10	54

Beispiele 18 bis 20

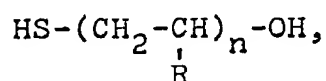
Nach der Vorschrift des belgischen Patentes 647 860 war Polybutadien als "living polymer" hergestellt worden: 102 Teile Butadien wurden in 300 Teilen n-Hexan gelöst und 0,05 Teile Li-n-butyl zugegeben.

Bei 60°C wurde 4 Stunden polymerisiert bis zu einem etwa 98-%igen Umsatz. Durch Zugabe von 10 Teilen Mercaptol wurde der aktive Katalysator (das living polymer) zerstört; nach Zugabe von 1 Teil Triäthylamin wurde 5 Stunden bei 70°C weitergerührt und das n-Heptan anschließend im Vakuum abgezogen.

Bsp.	Mercaptol	Produkteigenschaften		Mooney-Viskosität
		K-Wert	1,2-Vinyl	
18	Mercaptoäthanol	94,0	10	63
19	Mercaptopropanol	94,5	10	62
20	Mercaptophenyl- äthanol	94,0	9,5	64

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von modifizierten Butadienpolymerisaten mit verminderter Plastizität durch Addition von Mercaptanen an Butadienpolymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß man Butadienpolymerisate mit einer Mooney-Viskosität von 20 bis 35, einem 1,2-Vinyl-Gehalt von 6 bis 12 Gewichtsprozent und enger Molekulargewichtsverteilung umsetzt mit 2,5 bis 25 % ihres Gewichtes an Mercaptanen der allgemeinen Formel



wobei R gleich H, CH₃, C₂H₅ oder C₆H₅ und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten kann, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von radikalisch oder anionisch wirkenden Katalysatoren.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

009827/1855